

JP2046779

**Title:**

**PN JUNCTION TYPE LIGHT EMITTING DIODE USING SILICON CARBIDE SEMICONDUCTOR**

**Abstract:**

**PURPOSE:**To radiate, with high efficiency, short wave length visible rays from green to violet by making at least one of a P-type layer and an N-type layer contain transition element exhibiting tetravalence as the luminescent center. **CONSTITUTION:**Transition element exhibiting tetravalence is applied to the luminescent center. For example, Ti, Zr and Hf are quoted. Dosage of these transition elements is typically in a range of  $10^{-15}$  to  $10^{-19}$  cm<sup>3</sup>. The transition element to be introduced as the luminescent center is added to both of a P-type layer and an N-type layer or to either one of the layers. In the first place, an N-type SiC single crystal thin layer 3 is grown on an N-doped N-type SiC single crystal substrate 1, by using silicon melt to which nitrogen impurity is added. Next, on the n-type SiC single crystal thin layer 3, a P-type SiC single crystal thin layer 4 is grown by using silicon melt to which Al is added. When the SiC single crystal thin layer is grown, Ti is contained in both of the N-type SiC single crystal thin layer 3 and the P-type SiC single crystal thin layer 4 as the luminescent center, by adding metal titanium to silicon melt.

10

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-46779

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)2月16日

H 01 L 33/00

A

7733-5F

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 炭化珪素半導体を用いたpn接合型発光ダイオード

⑯ 特 願 昭63-197500

⑰ 出 願 昭63(1988)8月8日

⑱ 発 明 者 鈴 木 彰 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社  
内

⑲ 発 明 者 古 川 勝 紀 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社  
内

⑳ 発 明 者 繁 田 光 浩 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社  
内

㉑ 発 明 者 藤 井 良 久 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社  
内

㉒ 出 願 人 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

㉓ 代 理 人 弁理士 山本 秀策

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

炭化珪素半導体を用いたpn接合型発光ダイオード

##### 2. 特許請求の範囲

1. 炭化珪素半導体を用いたpn接合型発光ダイオードであって、

p型層およびn型層の少なくとも一方に発光中心として4価の原子価を示す遷移元素を含む、pn接合型発光ダイオード。

##### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は炭化珪素半導体を用いたpn接合型発光ダイオードに関し、特に緑から紫色の短波長可視光を発光するpn接合型発光ダイオードに関する。

(従来技術)

発光ダイオードは、小型で、消費電力が少なく、高輝度発光を安定に行い得る発光源であるため、各種表示装置における表示素子として広く用いられ、また各種情報処理装置における情報記録読み

取り用の光源としても利用されている。しかし、赤から緑色の発光ダイオードは実用化されているが、青から紫色の短波長可視光を発光する発光ダイオードは実用的な性能を有する素子が開発されていない。

発光ダイオードの発光色は用いる半導体材料に依存し、青色発光ダイオード用の半導体材料としては、Ⅳ-Ⅳ族化合物半導体である炭化珪素(SiC)、Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体である窒化ガリウム(GaN)、およびⅡ-Ⅵ族化合物半導体である硫化亜鉛(ZnS)およびセレン化亜鉛(ZnSe)に限られる。これらの半導体材料を用いて、青色発光ダイオードの研究開発が盛んに行われているが、実用に供しうる輝度と安定性とを有する素子の量産化には至っていない。

発光ダイオードの素子構造としては、pn接合型の発光ダイオードが、電子や正孔キャリアを発光領域へ高効率に注入できるため最も適している。しかしながら、上記の青色発光ダイオード用半導体材料の中で、GaN、ZnS、およびZnSeの各半導体

は、p型結晶を得ることが困難か、あるいは得られても、高抵抗であったり、極めて不安定であるため、pn接合型の発光ダイオードを作製することはできない。それゆえ、薄い絶縁層を利用したMIS構造(金属-絶縁層-半導体構造)が採用されている。このようなMIS構造を有する発光ダイオードは、素子特性が不均一であったり、発光が不安定であるという欠点を有する。

これに対して、炭化珪素(SiC)は、p型結晶およびn型結晶が容易に得られるため、pn接合型の発光ダイオードを作製することができる。しかも、このようなpn接合型発光ダイオードの作製に際して、液相エピタキシャル成長法(LPE法)や気相エピタキシャル成長法(CVD法)などの量産に適した方法を用いることができるという利点を有する。アルミニウム(Al)を発光中心として用いた炭化珪素の青色発光ダイオードについては、すでに多くの報告がなされている(例えば、M. Ikeda, T. Hayakawa, S. Yamagiwa, H. Matsunami, and T. Tanaka, Journal of Applied Physics, Vol.50,

No.12, pp. 8215-8225, 1979)。

(発明が解決しようとする課題)

炭化珪素を用いた従来のpn接合型発光ダイオードの一例を第3図に示す。このpn接合型発光ダイオードは、n型SiC単結晶基板1上に、n型SiC単結晶薄層7とp型SiC単結晶薄層8とが順次積層された構造を有する。また、n型SiC単結晶基板1およびp型SiC単結晶薄層8の上には、n型SiC用オーミック電極9およびp型SiC用オーミック電極10がそれぞれ形成されている。n型SiC単結晶薄層7におけるキャリア発生用ドーパントとしては窒素(N)ドナーが用いられ、p型SiC単結晶薄層8におけるキャリア発生用ドーパントとしてはアルミニウム(Al)アクセプタが用いられている。ガリウム(Ga)アクセプタやホウ素(B)アクセプタが用いられる場合もある。青色用の発光中心として、n型SiC単結晶薄層7にAlが添加されている。

このようなpn接合型発光ダイオードは、n型SiC単結晶層7にも適量のAlアクセプタを添加してお

き、pn接合面近傍のn型層においてNドナーに捕捉された電子と、Alアクセプタに捕捉された正孔との間の発光再結合か、あるいは伝導帯の電子と、Alアクセプタに捕捉された正孔との間の発光再結合による発光を利用している。すなわち、Alアクセプタを正孔キャリア発生用のドーパントと発光中心とに併用している。このため、p型層およびn型層におけるキャリア濃度の制御と発光過程の制御とを、それぞれ独立に行うことができない。従って、発光効率を向上させることが困難である。またNドナーおよびAlアクセプタは、そのエネルギー準位が、それぞれ伝導帯および価電子帯から十分に離れていないため、電子や正孔を十分に捕捉できない。従って、低い発光効率しか得られないという問題点を有する。

本発明は上記従来の問題を解決するものであり、その目的とすることところは、緑から紫色の短波長可視光を効率よく安定に発光し得る、炭化珪素半導体を用いたpn接合型発光ダイオードを提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明は炭化珪素半導体を用いたpn接合型発光ダイオードであって、p型層およびn型層の少なくとも一方に発光中心として4価の原子価を示す遷移元素を含んでなり、そのことにより上記目的が達成される。

本発明の炭化珪素を用いたpn接合型発光ダイオードでは、p型層およびn型層のキャリア濃度を制御するアクセプタおよびドナーとは別に、発光過程を制御するための発光中心を導入している。これら発光中心は、キャリア濃度に影響を与えるようなキャリアを発生せず、かつ発光中心として電子や正孔を十分に捕捉し得るエネルギー準位を有する必要がある。

本発明に用いられる発光中心としては、4価の原子価を示す遷移元素である、例えばチタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、およびハフニウム(Hf)を挙げることができる。これらの遷移元素は同時に複数の種類のものを用いてもよい。これらの遷移元素の添加量は、典型的には $10^{13} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の範囲で

ある。

発光中心として導入する上記遷移元素は、p型層およびn型層の両方に添加するか、あるいはいずれか一方に添加される。この場合、遷移元素はp型層および／またはn型層の全体に添加しても、あるいは部分的に添加してもよい。

上記の遷移元素は、炭化珪素(SiC)結晶中に導入された場合、原子の大きさにより、Siの格子点に入るが、SiやCと同様に4価の原子価を示す元素であるため、価電子の過不足が生じることなく周囲の炭素原子と共有結合を形成し得る。従って、キャリア濃度や導電性に影響を与えるようなキャリアを発生しない。

さらに、これらの遷移元素は、d殻が電子で完全に充たされていないため、炭化珪素の結晶中で周囲の炭素原子と共有結合を形成した場合、電子を有効に捕捉し得るエネルギー準位を有する。このようなエネルギー準位に電子が捕捉されると、正孔が該電子のクローン引力により捕捉される。そして、これらの捕捉された電子と正孔とが発光

再結合を行う。上記の発光中心を用いた場合、発光再結合による発光波長は緑から紫色の可視光領域となる。

本発明の炭化珪素半導体を用いたpn接合型発光ダイオードは、p型層およびn型層におけるキャリア濃度の制御とは別に発光過程を制御し得る発光中心を導入したことにより、発光効率が向上し、高輝度発光が可能となった。しかも、発光中心として上記の遷移金属を用いているため、従来実用化が困難であった青から紫色の発光色が達成された。

#### (実施例)

以下に本発明の実施例について説明する。

#### 実施例1

本実施例では発光中心としてチタン(Ti)を用いた発光ダイオードについて説明する。第1図に該発光ダイオードの断面図を示す。本実施例のpn接合型発光ダイオードは、Nをドーブしたn型SiC単結晶基板1上に、Nをドーブしたn型SiC単結晶薄層3と、Alをドーブしたp型SiC単結晶薄層

4とが順次積層された構造を有する。n型SiC単結晶薄層3およびp型SiC単結晶薄層4には、いずれも発光中心としてTiが添加されている。

上記のn型SiC単結晶薄層3およびp型SiC単結晶薄層4を形成する方法としては、炭化珪素単結晶を成長させるのに通常用いられる液相エピタキシャル成長法(LPE法)を用いた。該LPE法は、例えばM. Ikeda, T. Hayakawa, S. Yamagiwa, H. Matunami, and T. Tanaka, Journal of Applied Physics, Vol.50, No.12, pp. 8215-8225 (1979)に開示されている。

まず、Nをドーブしたn型SiC単結晶基板1上に、窒素不純物を添加した珪素溶液液を用いて、n型SiC単結晶薄層3を成長させた。n型SiC単結晶薄層3の厚さは5 $\mu\text{m}$ であり、キャリア濃度は約 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ であった。

次いで、n型SiC単結晶薄層3の上に、Alを添加した珪素溶液液を用いて、p型SiC単結晶薄層4を成長させた。p型SiC単結晶薄層4の厚さは約4 $\mu\text{m}$ であり、キャリア濃度は約 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$

であった。

上記のSiC単結晶薄層を成長させる際には、珪素溶液液に金属チタンを添加しておくことにより、n型SiC単結晶薄層3およびp型SiC単結晶薄層4の両方に発光中心としてTiを含有させた。

最後に、n型SiC単結晶基板1のn型SiC単結晶薄層3を形成した面とは反対側の面上に、ニッケルからなるn型SiC用オーミック電極9を形成し、p型SiC単結晶薄層4の上にはAl-Si合金からなるp型SiC用オーミック電極10を形成することにより、第1図に示すような発光ダイオードを得た。

このようにして得られた炭化珪素発光ダイオードは、順バイアスの電圧を印加することにより、第1図に示すように、主としてp型SiC単結晶薄層4の上側表面から発光した。3.5V、20mAの動作条件で、430nm付近に発光ピーク波長を有する強い青紫色の発光が得られた。チタンを発光中心として添加しても、n型SiC単結晶薄層3およびp型SiC単結晶層4の電気的特性は変化しなかったが、

これらSiC 単結晶薄膜へのチタン添加量が $10^{13} \sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の範囲である場合に発光が観測された。チタン添加量が $10^{19} \text{cm}^{-3}$ を越えると、SiC 薄膜の結晶性が低下して発光は見られなくなった。本実施例のpn接合型発光ダイオードの最大発光効率は0.5 %であり、従来の青色発光ダイオードに比べて発光効率が1桁以上向上した。

#### 実施例 2

本実施例では発光中心としてジルコニウム(Zr)を用いた発光ダイオードについて説明する。第2図に該発光ダイオードの断面図を示す。本実施例のpn接合型発光ダイオードは、ノンドープの高抵抗SiC 単結晶基板2上に、Nをドーピングしたn型SiC 単結晶薄膜5と、Alをドーピングしたp型SiC 単結晶薄膜6とが順次積層された構造を有する。n型SiC 単結晶薄膜5およびp型SiC 単結晶薄膜6には、いずれも発光中心としてZrが添加されている。

上記のn型SiC 単結晶薄膜5およびp型SiC 単結晶薄膜6を形成する方法としては、炭化珪素単結晶を成長させるのに通常用いられる気相エピタ

キシャル成長法(CVD法)を用いた。該CVD法は、例えばS. Nishino, H. Suhara, H. Ono, and H. Matsunami, Journal of Applied Physics, Vol. 61, No.10, pp. 4889-4893 (1987)に開示されている。炭化珪素単結晶を成長させるための原料ガスとしては、モノシラン( $\text{SiH}_4$ )ガスおよびプロパン( $\text{C}_3\text{H}_8$ )ガスを用いた。基板としては、ノンドープの高抵抗SiC 単結晶を用いた。

まず、上記の原料ガス以外にドーピング用の窒素( $\text{N}_2$ )ガスを加えて、ノンドープ高抵抗SiC 単結晶基板2上に、n型SiC 単結晶薄膜5を成長させた。n型SiC 単結晶薄膜5の厚さは約 $5 \mu\text{m}$ であり、キャリア濃度は約 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ であった。

次いで、 $\text{N}_2$ ガスに代えて、Alドーピング用のトリメチルアルミニウム(TMA)ガスを用いて、n型SiC 単結晶薄膜5の上に、p型SiC 単結晶薄膜6を成長させた。p型SiC 単結晶薄膜6の厚さは約 $4 \mu\text{m}$ であり、キャリア濃度は約 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ であった。上記のSiC 単結晶薄膜を成長させる際には、反応管中に金属ジルコニウムを載置して加熱

することにより、n型SiC 単結晶薄膜5およびp型SiC 単結晶薄膜6の両方に発光中心としてZrを含ませた。

最後に、p型SiC 単結晶薄膜6の一部をドライエッチングで除去し、n型SiC 単結晶薄膜5の上にニッケルからなるn型SiC 用オーミック電極9を形成し、p型SiC 単結晶薄膜6の上にはp型SiC 用オーミック電極10を形成することにより、第2図に示すような発光ダイオードを得た。

このようにして得られた炭化珪素発光ダイオードは、順バイアスの電圧を印加することにより、第2図に示すように、主としてノンドープ高抵抗SiC 単結晶基板2の下側表面から発光した。このように、本実施例の発光ダイオードでは、基板として透明なノンドープSiC 単結晶を用いているため、発光は基板側から取り出すことができる。3.5V、20mAの動作条件で、460nm付近に発光ピーク波長を有する強い青色の発光が得られた。上記のSiC 単結晶薄膜へのジルコニウム添加量が $10^{13} \sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$ の範囲である場合に発光が観測された。本実

施例のpn接合型発光ダイオードの最大発光効率は0.7 %であり、従来の青色発光ダイオードに比べて発光効率が1桁以上向上した。

#### (発明の効果)

本発明によれば、このように、これまで実現されていなかった青から紫色の短波長可視光を効率よく安定に発光し得る発光ダイオードが得られる。このような発光ダイオードは、例えば各種表示装置における表示部の多色化や、発光ダイオードを光源として用いた各種情報処理装置における情報記録読み取りの高速化および高密度化を可能にする。しかも、通常の炭化珪素単結晶成長法により作製し得るため、量産化が容易である。従って、発光ダイオードの応用分野が飛躍的に拡大される。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例である炭化珪素半導体を用いたpn接合型発光ダイオードの断面図、第2図は本発明の他の実施例である炭化珪素半導体を用いたpn接合型発光ダイオードの断面図、第3図は炭化珪素半導体を用いた従来のpn接合型発光

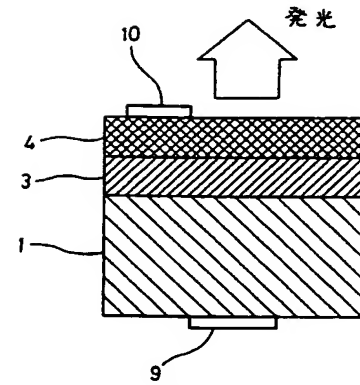
ダイオードの断面図である。

1…Nドーブ n型SiC 単結晶基板、2…ノンド  
ーブ高抵抗SiC 単結晶基板、3…発光中心として  
Tiが添加されたNドーブn型SiC 単結晶薄層、4…  
発光中心としてTiが添加されたAlドーブ p型SiC  
単結晶薄層、5…発光中心としてZrが添加された  
Nドーブn型SiC 単結晶薄層、6…発光中心として  
Zrが添加されたAlドーブp型SiC単結晶薄層、7…  
発光中心としてAlが添加されたNドーブn型SiC 単  
結晶薄層、8…Alドーブp型SiC単結晶薄層、9…  
n型SiC用オーミック電極、10…p型SiC用オーミッ  
ク電極。

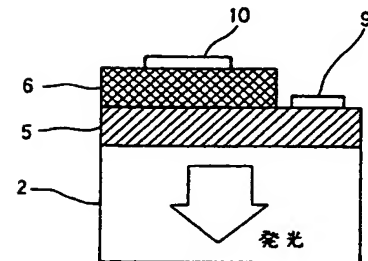
以 上

出願人 シャープ株式会社  
代理人 弁理士 山本秀策

第 1 図



第 2 図



第 3 図

